

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-265210

(43)Date of publication of application : 18.09.2002

(51)Int.Cl.

C01B 31/04  
C04B 35/626  
C04B 35/00  
C04B 35/043

(21)Application number : 2001-065369

(71)Applicant : OCHIAI TSUNEMI  
KYUSHU REFRACT CO LTD

(22)Date of filing : 08.03.2001

(72)Inventor : OCHIAI TSUNEMI  
TAKANAGA SHIGEYUKI

(54) REFRACTORY RAW MATERIAL, REFRACTORY RAW MATERIAL COMPOSITION, REFRACTORY AND PRODUCTION PROCESS OF GRAPHITE PARTICLE USABLE FOR THEM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a refractory which is excellent in thermal shock resistance, oxidation resistance and corrosion resistance and has a low carbon content, and also to provide graphite particles used as a raw material for the refractory.

SOLUTION: The production process of this refractory comprises preparing a refractory raw material composition comprising refractory aggregate and a refractory raw material that consists of graphite particles having a  $\leq 500$  nm average particle size, or another refractory raw material that consists of graphite particles produced by graphitizing carbon black, and forming the prepared refractory raw material composition into a refractory formed body, wherein, by adding at least one element selected from metals, boron and silicon, to the graphite particles, corrosion resistance and oxidation resistance of the resulting refractory are further improved.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-265210  
(P2002-265210A)

(43) 公開日 平成14年9月18日 (2002.9.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 1 B 31/04	1 0 1	C 0 1 B 31/04	1 0 1 B 4 G 0 3 0
C 0 4 B 35/626		C 0 4 B 35/00	A 4 G 0 4 6
35/00			W
35/043		35/04	E

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-65369(P2001-65369)

(22) 出願日 平成13年3月8日 (2001.3.8)

(71) 出願人 595008928

落合 常巳

高槻市東上牧2-3-6

(71) 出願人 000164380

九州耐火煉瓦株式会社

岡山県備前市浦伊部1175番地

(72) 発明者 落合 常巳

大阪府高槻市東上牧2丁目3番6号

(72) 発明者 高長 茂幸

岡山県備前市香登西433番地の2

(74) 代理人 100075960

弁理士 森 廣三郎 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐火物原料、耐火物原料組成物、耐火物、及びそれらに使用可能なグラファイト粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐熱衝撃性、耐酸化性及び耐食性に優れ、炭素含有量の少ない耐火物を提供すること及びその原料となるグラファイト粒子を提供すること。

【解決手段】 平均粒子径が500nm以下のグラファイト粒子からなる耐火物原料又はカーボンブラックを黒鉛化して得られたグラファイト粒子からなる耐火物原料と耐火骨材からなる耐火物原料組成物を成形してなる耐火物によって上記課題は達成される。グラファイト粒子が金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素を含有することで、耐食性及び耐酸化性がさらに改善される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒子径が500nm以下のグラファイト粒子からなる耐火物原料。

【請求項2】 カーボンブラックを黒鉛化して得られたグラファイト粒子からなる耐火物原料。

【請求項3】 グラファイト粒子が、金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素を含有する請求項1又は2に記載の耐火物原料。

【請求項4】 カーボンブラックと、金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素の単体又は該元素を含有する化合物とを加熱して得られる請求項3記載の耐火物原料。

【請求項5】 カーボンブラックと、金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素の単体とを加熱して得られる請求項3記載の耐火物原料。

【請求項6】 耐火骨材及び請求項1～5のいずれかに記載の耐火物原料からなる耐火物原料組成物。

【請求項7】 耐火骨材100重量部及び請求項1～5のいずれかに記載の耐火物原料0.1～10重量部からなる耐火物原料組成物。

【請求項8】 耐火骨材がマグネシアからなる請求項6又は7に記載の耐火物原料組成物。

【請求項9】 請求項6～8のいずれかに記載の耐火物原料組成物を成形してなる耐火物。

【請求項10】 カーボンブラックと、金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素のアルコラートとを加熱することを特徴とする、金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素を含有するグラファイト粒子の製造方法。

【請求項11】 カーボンブラックと、金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素の酸化物と、該酸化物を還元する金属とを加熱することを特徴とする、金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素を含有するグラファイト粒子の製造方法。

【請求項12】 カーボンブラックと、金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素の単体又は該元素を含有する化合物とを加熱して得られたグラファイト粒子を、さらに酸化処理する、グラファイト粒子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はグラファイト粒子からなる耐火物原料及びそれを含有する耐火物原料組成物に関する。また、当該耐火物原料組成物を成形してなる耐火物、特に耐食性、耐酸化性及び耐熱衝撃性に優れた、精錬用容器の内張りとして好適な耐火物に関する。さらに、前記耐火物原料として使用可能なグラファイト粒子の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】炭素は、スラグ等の熔融物に濡れにくい性質を有していることから、炭素を含有する耐火物は優れた耐用を有している。そのため、近年各種の熔融金属容器の内張り耐火物として広く使用されている。例えば、耐火骨材としてマグネシアを用いた場合には、上記炭素の有する特性とマグネシアの有する熔融物に対する耐食性とにより、熔融金属容器の内張り耐火物として優れた耐用を発現する。

【0003】しかしながら、炭素含有耐火物の使用が拡大するにしたがって、耐火物中の炭素の溶鋼中への溶出、いわゆるカーボンピックアップが問題となってきた。特に近年では鋼の高品質化の要求が一段と厳しく、より炭素含有量の少ない耐火物への要求が高まってきた。一方、容器からの熱放散の抑制や省エネルギー等の環境保護的な面から低熱伝導性の耐火物を使用することが望まれており、この点からも低炭素含有量の耐火物が求められている。

【0004】従来、炭素含有耐火物に使用される炭素質原料として、鱗状黒鉛、ピッチ、コークス、メソカーボン等が主に使用されていた。低炭素含有量の耐火物を得るために、これらの炭素質原料の使用量を単純に減らしたのでは、耐熱衝撃性が低下するという問題が生じていた。この問題を解決するために、特開平5-301772号公報には、炭素質原料として膨張黒鉛を使用した耐火物が提案されている。その実施例には、焼結マグネシアを95重量部、膨張黒鉛を5重量部及びフェノール樹脂3重量部からなる耐火物原料組成物を混練、プレス成形した後300℃で10時間加熱処理して得られたマグネシア・カーボンレンガが記載されており、等量の鱗状黒鉛を用いた場合に比べて、耐スポーリング性が改善されることが記載されている。

【0005】特開平11-322405号公報には、耐火性原料と炭素を含有する炭素質原料とを含む原料配合物において、該原料配合物の熱間残留分100重量%に対して前記炭素質原料の固定炭素分が0.2～5重量%であって、前記炭素質原料の少なくとも一部にカーボンブラックを使用したことを特徴とする低カーボン質の炭素含有耐火物（請求項5）が開示されている。当該公報ではカーボンブラックは非常に小さい粒子径を有しているため、耐火物組織中への分散度が顕著に高くなり、骨材粒子表面を微細なカーボン粒子で被覆することができ、高温においても長期にわたって骨材粒子同士の接触を遮断して、過焼結を抑制できると説明している。実施例には、マグネシア50重量部とアルミナ50重量部とからなる耐火骨材に、フェノール樹脂2.5重量部、ピッチ1重量部及びカーボンブラック（サーマル）1重量部を配合してなる原料配合物を成形し、120～400℃でベーキングして得られた耐火物が記載されており、耐スポーリング性及び耐酸化損傷抵抗性に優れることが示されている。

【0006】特開2000-86334号公報には、耐火性骨材と金属からなる配合物に、比表面積が $24\text{m}^2/\text{g}$ 以下のカーボンブラックを外掛けで0.1~10重量%添加し、さらに有機バインダーを添加し、混練、成形後、 $150\sim 1000^\circ\text{C}$ の温度で加熱処理を施したスライディングノズル装置用れんがが記載されている。粒子径が大きく、球状の形状を有する特定のカーボンブラックを配合することで、充填性が良好になり、れんが組織が緻密化して気孔率が低下するとされ、使用されるカーボンブラック自体が耐酸化性に優れることも併せて、耐酸化性に優れた耐火物が得られるというものである。実施例には、アルミナ97重量部、アルミニウム3重量部、フェノール樹脂3重量部、ケイ素樹脂3重量部及びカーボンブラック3重量部を配合してなる配合物を成形し、 $500^\circ\text{C}$ 以下の温度で加熱してなる耐火物が記載されており、耐酸化性に優れていることが示されている。

【0007】一方、特開2000-273351号公報には、カーボンブラック及び黒鉛化促進物質を含む混合物を $2000\sim 2500^\circ\text{C}$ で加熱処理する黒鉛化カーボンブラックの製造方法が開示されている。ホウ素、ケイ素、アルミニウム、鉄等の元素あるいはその化合物からなる黒鉛化促進物質とともに加熱することで、従来 $2800^\circ\text{C}$ 程度であったカーボンブラックの黒鉛化に必要な温度を $2000\sim 2500^\circ\text{C}$ 程度まで低下させることができるものである。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】特開平5-301772号公報に記載されているように、炭素質原料として膨張黒鉛を使用すると、その使用量が5重量%程度の低炭素質の耐火物においても、鱗状黒鉛を同量使用した場合に比べて良好な耐熱衝撃性が得られる。しかし、膨張黒鉛は非常に嵩の高い原料であるため、5重量%程度の使用量であっても、耐火物の充填性が低くなり、熔融物に対する耐食性に劣る。また、耐火物使用中の炭素質原料の酸化消失も大きな問題であった。

【0009】特開平11-322405号公報及び特開2000-86334号公報には、炭素質原料としてカーボンブラックを使用する例が開示されている。いずれの公報においてもカーボンブラックの採用によって耐スポーリング性が改善されるとされているが、耐食性、耐酸化性は未だ十分ではなかった。

【0010】また、組織の緻密化や耐酸化性の向上のために、アルミニウム、ケイ素、マグネシウム等の単体の粉末、若しくは炭化ホウ素、炭化ケイ素等、酸化物以外の化合物の粉末を添加する手法が主に採用されていた。しかし、このような手法は十分な効果を得ようとする、それらの添加物を多量に使用する必要があり、その結果他の特性に悪影響が生じる場合が多く、ある程度のレベルで妥協せざるを得なかった。

【0011】特開2000-273351号公報には、

カーボンブラック及びホウ素等の黒鉛化促進物質を加熱処理して黒鉛化する方法が記載されているが、その用途はリン酸型燃料電池の触媒用単体であり、かかる黒鉛化したカーボンブラックが耐火物の原料として有用であることについては記載されていないし、何ら示唆されてもいない。

【0012】本発明の目的は、上記課題を解決するためになされたものであり、耐食性、耐酸化性、耐熱衝撃性に優れ、炭素含有量の少ない炭素含有耐火物を提供することにある。かかる炭素含有量の少ない炭素含有耐火物は溶鋼中へのカーボンピックアップが少なく、容器からの熱放散が少なく有用である。また、本発明の目的は、かかる耐火物を得るための耐火物原料及び耐火物原料組成物を提供することにもある。さらに、本発明の他の目的は、それらに使用することのできるグラファイト粒子の製造方法を提供することにもある。

【0013】

【課題を解決するための手段】耐火物は5mm程度の粗粒から $1\mu\text{m}$ 以下の微粉まで極めて多様な粒度の粒子から構成され、比較的大きな粒子の隙間を埋めるマトリックスと称される微粉の集合体が耐用性に大きい影響を与える。マトリックス部分には多数の気孔や空隙が存在し、それが耐火物の強度、スラグ等の熔融物の浸透性、熱衝撃の緩和作用などに影響を与えている。

【0014】耐火物のマトリックスの粒度は一般に $44\mu\text{m}$ 程度以下であるとされているが、本発明者は、 $10\mu\text{m}$ 以下、更には $1\mu\text{m}$ 以下、すなわちナノメータ・オーダーの超微粒子の挙動が大きな影響を及ぼすことに着目した。炭素含有耐火物においては、ほとんどの場合炭素質原料は上記マトリックス部分に使用されるが、炭素質原料のナノメータ・オーダーでの制御によって耐火物全体の性能を制御すべく検討を行った。

【0015】本発明者は、炭素質原料をナノメータ・オーダーで制御するに際して、以下のような点に注目して検討を行った。まず第一に、気孔構造の制御である。気孔量の削減は耐食性の向上に繋がり、また気孔の形状（比表面積）制御や細分化は、動弾性率の適正化や耐熱衝撃性向上に寄与し得る。このように気孔構造の制御によって耐熱衝撃性をまず保証し、その上で耐食性及び耐酸化性の改善をも目指したものである。

【0016】ナノメータ・オーダーの微粉である炭素質原料としては、カーボンブラックが知られており、これの粒度を制御することである程度の気孔構造の制御が可能である。しかしながら、カーボンブラックをマトリックス材料として用いたのでは、耐食性、耐酸化性が必ずしも十分でなく、粒度をそのままに、カーボンブラック自体の耐食性、耐酸化性を改善する手法を鋭意検討したものである。

【0017】すなわち本発明は、平均粒子径が $500\text{nm}$ 以下のグラファイト粒子からなる耐火物原料である。

グラファイトはカーボンブラックに比べて結晶構造が発達しているため、酸化開始温度が高く耐酸化性に優れるとともに耐食性にも優れ、熱伝導率も高い材料である。ナノメータ・オーダーの微細なグラファイト粒子を使用することで、気孔を分割しその構造の制御ができるとともに、粒子自体の耐食性及び耐酸化性が改善され、結果として、耐熱衝撃性、耐食性及び耐酸化性に優れた耐火物が得られるものである。

【0018】また本発明は、カーボンブラックを黒鉛化して得られたグラファイト粒子からなる耐火物原料である。カーボンブラックは、現在容易に入手可能なナノメータ・オーダーの粒子サイズの炭素質微粒子であって、粒子径や会合状態、表面状態など、目的に合わせて各種の銘柄の入手が容易だからである。

【0019】上記グラファイト粒子において、グラファイト粒子が、金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素を含有することが好適である。グラファイト粒子にこのような炭素以外の元素を含有させた、いわば「複合グラファイト粒子」とすることで、グラファイト粒子自体の酸化開始温度がさらに高くなり、耐酸化性及び耐食性が改善され、ひいてはこの複合グラファイト粒子を原料として得られる耐火物の耐酸化性及び耐食性が改善されるからである。

【0020】金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素を含有するグラファイト粒子が、カーボンブラックと、金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素の単体又は該元素を含有する化合物とを加熱して得られるものであることが好適であり、カーボンブラックと、金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素の単体とを加熱して得られるものであることがより好適である。

【0021】また本発明は、耐火骨材及び前記グラファイト粒子からなる耐火物原料組成物である。このとき、耐火骨材100重量部及び前記グラファイト粒子0.1～10重量部からなる耐火物原料組成物が好適である。低炭素含有量の耐火物の有用な用途を考慮すれば、耐火骨材がマグネシアからなる耐火物原料組成物が好適である。また、本発明は、上記耐火物原料組成物を成形してなる耐火物である。

【0022】さらに、本発明は、カーボンブラックと、金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素のアルコラートとを加熱することを特徴とする、金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素を含有するグラファイト粒子の製造方法である。単体であると発火しやすく危険な元素の場合にアルコラートとすることで取り扱いを容易にでき、粉塵爆発等の危険性が少なくなるからである。このとき、本製造方法によって製造されるグラファイト粒子は、上述のように耐火物原料として使用した場合に本発明の課題を解決することは言うまでもないが、本製造方法はそれ以

外の用途に対しても利用可能な有用な方法である。

【0023】また、本発明はカーボンブラックと、金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素の酸化物と、該酸化物を還元する金属とを加熱することを特徴とする、金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素を含有するグラファイト粒子の製造方法である。このような組み合わせによって、酸化物を構成している元素を容易に還元してグラファイトに含有させることができる。

【0024】さらに本発明はカーボンブラックと、金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素の単体又は該元素を含有する化合物とを加熱して得られたグラファイト粒子を、さらに酸化処理する、グラファイト粒子の製造方法である。こうすることで、一層の耐酸化性が得られるものである。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明は平均粒子径が500nm以下のグラファイト粒子からなる耐火物原料である。ここで平均粒子径が500nm以下であることが重要であり、このような極めて微細な粒子サイズのグラファイト粒子を使用することで、耐火物のマトリックス中の気孔構造を微細なものとすることができるのである。従来耐火物原料として使用されていた鱗状黒鉛あるいは膨張黒鉛はいずれも平均粒径が1μmを大きく超えるものであって、マトリックス中の微細な気孔構造を発現することができなかったが、本発明の微細なグラファイト粒子を使用することでかかる気孔構造が実現したものである。

【0026】平均粒子径は好適には200nm以下であり、より好適には100nm以下である。また、平均粒子径は通常5nm以上であり、好適には10nm以上である。平均粒子径が500nmを超えたのでは、気孔構造を微細なものにすることができないし、5nm未満の場合には取り扱いが困難になる。ここでいう平均粒子径とは、グラファイト粒子の一次粒子の数平均粒子径をいう。したがって、例えば複数の一次粒子が会合した構造を有する粒子の場合には、それを構成する一次粒子が複数含まれているとして算出される。かかる粒子径は電子顕微鏡観察によって計測が可能である。

【0027】グラファイト粒子の製造方法は特に限定されるものではなく、上記粒径となるように、より大きい粒子サイズのグラファイトを機械的に、あるいは電気的に粉砕しても良い。しかしながら、500nm以下の極めて微細な粒子に粉砕するのは容易ではないので、元々500nm以下の粒径を有する炭素質粒子を黒鉛化する方法が好ましい。

【0028】また本発明は、カーボンブラックを黒鉛化して得られたグラファイト粒子からなる耐火物原料である。カーボンブラックは、現在容易に入手可能なナノメータ・オーダーの粒子サイズの炭素質微粒子であって、粒子径や会合状態、表面状態など、目的に合わせて各種

の銘柄の入手が容易である。カーボンブラック自体を耐火物原料として用いることは先行技術の欄でも説明したように、既に知られていたが、それでは耐食性、耐酸化性が不十分であった。それを黒鉛化することで、結晶構造が発達し、酸化開始温度が高く耐酸化性に優れるとともに耐食性にも優れ、熱伝導率も高い材料とすることができたものである。

【0029】原料とするカーボンブラックは特に限定されるものではない。直径が500nm以下の1次粒子からなるカーボンブラックが好ましく使用される。具体的には、ファーンズブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック、ケッチェンブラック等のいずれを用いることも可能である。

【0030】好適なものとしては、ファースト・エクストルーディング・ファーンズ・ブラック（FEF）、スーパー・アブレーション・ファーンズ・ブラック（SAF）及びハイ・アブレーション・ファーンズ・ブラック（HAF）、ファイン・サーマル・ブラック（FT）、ミディアム・サーマル・ブラック（MT）、セミ・レインフォーシング・ファーンズ・ブラック（SRF）、ジェネラル・パーパス・ファーンズ・ブラック（GPF）等の各種のカーボンブラックが挙げられる。このとき、複数種のカーボンブラックを配合して原料として用いてもよい。

【0031】カーボンブラックを黒鉛化（グラファイト化）する方法は特に限定されるものではないが、不活性雰囲気下において高温で加熱して黒鉛化させることができる。通常2000℃以上の温度で加熱することでカーボンブラックを黒鉛化することができる。

【0032】黒鉛化されることで、X線回折測定において、結晶構造に由来するピークが観察されるようになる。そして、黒鉛化が進行するにしたがって、格子間距離が短くなる。グラファイトの002回折線は黒鉛化の進行とともに広角側にシフトするが、この回折線の回折角 $2\theta$ が格子間距離（平均面間隔）に対応している。本発明においては格子間距離 $d$ が3.47Å以下であるグラファイトを使用することが好適である。格子間距離が3.47Åを越える場合は、黒鉛化が不十分であり、耐熱衝撃性、耐酸化性、耐食性が不十分となる場合がある。

【0033】上記グラファイト粒子において、グラファイト粒子が、金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素を含有することが好適である。グラファイト粒子にこのような炭素以外の元素を含有させた、いわば「複合グラファイト粒子」とすることで、グラファイト粒子自体の酸化開始温度がさらに高くなり、耐酸化性及び耐食性が改善され、ひいてはこの複合グラファイト粒子を原料として得られる耐火物の耐酸化性及び耐食性が改善されるからである。

10

【0034】ここで、グラファイト粒子が含有する、金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素の具体例としては、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、チタン、クロム、コバルト、ニッケル、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、モリブデン、タングステン、ホウ素及びケイ素の各元素が挙げられる。なかでも、耐火物の耐酸化性及び耐食性の改善のために好ましいものとして、ホウ素、チタン、ケイ素、ジルコニウム及びニッケルが挙げられ、ホウ素及びチタンが最適である。

20

【0035】グラファイト粒子中での各元素の存在の仕方は特に限定されるものではなく、粒子内部に含有されていても良いし、粒子表面を覆うような形で含まれていても良い。また各元素は、その酸化物、窒化物、ホウ化物あるいは炭化物として含まれることができるが、好適には酸化物、窒化物、ホウ化物あるいは炭化物のような化合物として含有される。より好適には炭化物あるいは酸化物として含有される。炭化物としては $B_4C$ や $TiC$ が例示され、酸化物としては $Al_2O_3$ が例示される。

30

【0036】炭化物はグラファイト粒子の中で、適宜グラファイトを構成する炭素原子と結合するような形で含まれている。しかしながら、全量がこのような炭化物になったのでは、グラファイトとしての性能が発揮されず好ましくないので、グラファイトの結晶構造を有していることが必要である。このようなグラファイト粒子の状態はX線回折によって分析可能である。例えば、グラファイトの結晶に対応するピークの他に、例えば $TiC$ あるいは $B_4C$ といった化合物の結晶に対応するピークが観察される。

【0037】金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素をグラファイト粒子に含有させる方法は特に限定されるものではないが、カーボンブラックと、金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素の単体又は該元素を含有する化合物とを加熱して得られるものであることが好適である。加熱によって、黒鉛化が進行すると同時にグラファイト構造の中に上記元素が含有されるようになるのである。

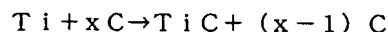
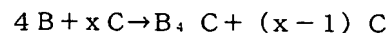
40

【0038】このとき、カーボンブラックと、金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素の単体とを加熱して得られるものであることがより好適である。元素単体と加熱することで燃焼合成による炭化物生成時の発熱を利用して反応を進めることができるからである。具体的にはアルミニウム、カルシウム、チタン、ジルコニウム、ホウ素、ケイ素とともに加熱することが好ましい。この反応熱を用いて自己燃焼合成方法により合成が可能だからである。自己の反応熱を利用するために、炉内の温度を、カーボンブラック単独を黒鉛化する場合に比べて低くすることができる。2000度

50

を超える炉温を維持することは、装置的にも費用的にも問題が多いから、この点は重要である。

【0039】例えば、ホウ素と炭素との燃焼合成の反応式、及びチタンと炭素との燃焼合成の反応式はそれぞれ以下の式のとおりである。



これらの反応はいずれも発熱反応であり、自己燃焼合成が可能である。

【0040】金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素をグラファイト粒子に含有させる方法として、カーボンブラックと、金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素のアルコールとを加熱することも燃焼合成による発熱が利用できて好ましい。単体であると発火しやすく危険な元素の場合にアルコールとすることで取り扱いを容易にでき、粉塵爆発等の危険性が少なくなるからである。

【0041】ここでいうアルコールはアルコールの水酸基の水素を金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素で置換したものであり、 $M(O_R)_n$  で表されるものである。ここでMとしては1~4価、好適には2~4価の元素が使用されるが、好ましい元素としてマグネシウム、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ホウ素、ケイ素が例示される。nは元素Mの価数に対応し、1~4の整数、好適には2~4の整数である。またRは有機基であれば特に限定されないが、好適には炭素数1~10のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基等を例示できる。これらのアルコールの一種類のみを用いても良いし、複数種のアルコールを併用しても良い。また、元素単体や酸化物等とアルコールを併せて用いても良い。

【0042】また、金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素をグラファイト粒子に含有させる方法として、カーボンブラックと、金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素の酸化物と、該酸化物を還元する金属とを加熱することも燃焼合成による発熱が利用できて好ましい。このような組み合わせによって、金属が酸化物を還元し、酸化物を構成していた元素をグラファイトに含有させることができる。例えば、カーボンブラック、アルミニウム及び酸化ホウ素を加熱すると、まず酸化ホウ素がアルミニウムによって還元されてホウ素単体となり、これがカーボンブラックと反応して、炭化ホウ素が得られる。化学式で示すと以下のとおりである。 $4Al + 2B_2O_3 + xC \rightarrow 2Al_2O_3 + B_4C + (x-1)C$  また、カーボンブラック、アルミニウム及び酸化チタンとを反応させた場合の化学式は次のとおりである。 $4Al + 3TiO_2 + xC \rightarrow 2Al_2O_3 + 3TiC + (x-3)C$  これらの反応も発熱反応であり、燃焼合成が可能であり、炉内の

温度をそれほど高温にしなくても黒鉛化が可能である。

【0043】さらに、カーボンブラックと、金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素の単体又は該元素を含有する化合物とを加熱して得られたグラファイト粒子を、さらに酸化処理することも好適である。酸化処理をすることで、主にグラファイト粒子の表面に酸化物の被膜を形成することができるので、一層耐酸化性に優れるものである。

【0044】酸化させる方法は特に限定されず、酸化可能な高温のガスで処理する方法などが挙げられる。具体的には、空気と燃料を燃焼させた熱ガスを一定時間、グラファイト粒子と反応させる、いわゆる熱ガス法などを挙げることができる。このとき、ガスとの接触時間が長すぎるとグラファイト全体が酸化されてしまうので、一部のみを酸化できるような条件設定とすることが必要である。

【0045】上記のような製造方法によって製造されるグラファイト粒子は、上述のように耐火物原料として使用した場合に本発明の課題を解決することは言うまでもないが、本製造方法はそれ以外の用途に対しても利用可能な有用な方法である。

【0046】以上のようにして得られたグラファイト粒子に他の成分を配合して、本発明の耐火物原料組成物とする。具体的には、耐火骨材及び上記グラファイト粒子からなる耐火物原料組成物とする。

【0047】本発明のグラファイト粒子と混合される耐火骨材は特に限定されるものではなく、耐火物としての用途、要求性能に基づいてさまざまなものを用いることができる。マグネシア、カルシア、アルミナ、スピネル、ジルコニア等の耐火性酸化物、炭化ケイ素、炭化ホウ素等の炭化物、ホウ化カルシウム、ホウ化クロム等のホウ化物、窒化物等を耐火骨材として用いることができる。なかでも、低炭素質であることの有用性を考慮すれば、マグネシア、アルミナ及びスピネルが好適であり、マグネシアが最適である。マグネシアとしては、電融あるいは焼結マグネシアクリンカーが挙げられる。これらの耐火骨材は、粒度調整された上で配合される。

【0048】このとき、耐火骨材100重量部及び前記グラファイト粒子0.1~10重量部からなる耐火物原料組成物が好適である。グラファイト粒子の配合量が0.1重量部未満の場合には、グラファイト粒子添加の効果がほとんど認められない場合が多い。好適には0.5重量部以上である。一方、グラファイト粒子の配合量が10重量部を超える場合には、カーボンピックアップが激しくなるし、容器からの熱放散も著しくなるとともに、耐食性が低下してくる。好適には5重量%以下である。

【0049】さらに、本発明の耐火物原料組成物に使用する結合剤としては、通常の有機バインダーあるいは無機バインダーを使用することができる。耐火性の高い結

合剤としては、フェノール樹脂あるいはピッチ等の有機バインダーの使用が好適であり、耐火物原料の濡れ性や、高残炭性の点からフェノール樹脂がより好適である。有機バインダーの含有量は特に限定されないが、耐火骨材100重量部に対して1～5重量部程度が適当である。

【0050】本発明の耐火物原料組成物は、炭素質原料としてグラファイト粒子を使用するものであるが、グラファイト粒子と他の炭素質原料を併用しても構わない。例えば、黒鉛化されていないカーボンブラックを配合する場合には、黒鉛化したものよりはコストが低くて済むので、コストと性能のバランス上、両者の混合物を使用することが好ましい場合がある。また、同様の理由から、鱗状黒鉛、膨張黒鉛等の他のグラファイト成分と混合使用しても良いし、ピッチやコークス等と混合使用しても良い。

【0051】また、本発明の耐火物原料組成物は、本発明の趣旨を阻害しない範囲内で上記以外の成分を含有していても構わない。例えば、アルミニウム、マグネシウム等の金属粉末、合金粉末やケイ素粉末などを含有していても良い。また、混練するに際して、適量の水あるいは溶剤を加えても構わない。

【0052】こうして得られた耐火物原料組成物を混練し、成形し、必要に応じて加熱することによって本発明の耐火物が得られる。ここで、加熱する場合には、高温で焼成しても構わないが、例えばマグネシアレンがなどの場合には、通常400度以下の温度でベーキングするのみである。

【0053】いわゆる不定形耐火物は、不定形状態にある場合には本発明の耐火物原料組成物に含まれる。また、不定形耐火物の形態が一定のものとなった場合には、本発明の成形してなる耐火物に含まれるものである。例えば炉壁に吹き付けられた形状であっても、一定の形態を有しているから本発明の成形してなる耐火物に含まれる。

【0054】こうして得られた耐火物は、耐食性、耐酸化性及び耐熱衝撃性に優れているので、高品質の冶金製品を得るための炉材として極めて有用である。

【0055】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明を説明する。実施例中、各種の分析方法、評価方法は以下の方法に従って行った。

【0056】(1) 平均粒子径の観察方法

透過型電子顕微鏡を用いて、100000倍の倍率で試料を撮影した。得られた写真から、直径の数平均値を得た。このとき、試料の粒子が会合している場合には、それらを別個の粒子であると考えて、平均一次粒子径として得た。

【0057】(2) グラファイト格子間距離の算出方法  
対象となるグラファイト粉末を粉末X線回折装置を用い

て測定した。測定波長 $\lambda$ は、銅の $K\alpha$ 線の波長である1.5418Åである。X線回折測定で得られた結晶ピークのうち、 $2\theta$ の値が $26^\circ$ 付近にある大きなピークが、グラファイトの002面に相当するピークである。これから、グラファイトの格子間距離 $d$ (Å)を、以下の式によって算出した。

$$d = \lambda / 2 \sin \theta$$

【0058】(3) 1400℃加熱処理後の見掛け気孔率及びかさ比重

50×50×50mmに切断した試料を電気炉内のコークス中に埋めて、一酸化炭素雰囲気下、1400℃で5時間加熱処理した。処理後の試料を室温まで放冷した後、JIS R2205に準拠して見掛け気孔率およびかさ比重を測定した。

【0059】(4) 動弾性率

110×40×40mmの試料を電気炉内のコークス中に埋めて、一酸化炭素雰囲気下、1000℃又は1400℃で5時間加熱処理した。処理後の試料を室温まで放冷した後、ウルトラソニースコープを用いて、超音波伝播時間を測定し、下記式に基づいて動弾性率 $E$ を求めた。

$$E = (L/t)^2 \cdot \rho$$

ここで、 $L$ は超音波伝播距離(試料の長さ)(mm)、 $t$ は超音波伝播時間( $\mu\text{sec}$ )、 $\rho$ は試料のかさ比重である。

【0060】(5) 耐酸化試験

40×40×40mmの試料を電気炉(大気)中で1400℃、10時間保持した後、切断し、切断面において下側を除く3面での脱炭層の厚さを測定し、その平均値を算出した。

【0061】(6) 耐食性試験

110×60×40mmの試料を、回転侵食試験装置に取り付け、1700～1750℃に保った塩基度( $\text{CaO/SiO}_2$ )=1のスラグ中に1時間保持する工程を5回繰り返す試験を行い、試験後の切断面において溶損寸法を測定した。

【0062】[合成例1] グラファイト粒子Aの製造  
カーボンブラック原料として、新日化カーボン株式会社製「ニテロン#10改」を使用した。当該カーボンブラックは、ファースト・エクストルーディング・ファーンズ・ブラック(FEF)という種類のカーボンブラックで、平均一次粒子径が41nmのものである。これをカーボン炉(富士電波工業株式会社製、FVS-200/200/200、FRET-50)中で、アルゴンガス雰囲気下、2100℃で3時間加熱処理して黒鉛化させた。得られた粒子のX線回折測定を行ったところ、グラファイト構造に由来するピークが観察されて、グラファイト粒子が生成していることが判明した。グラファイトの002面間隔に相当する回折線から算出される格子間距離は3.40Åであった。この粒子の平均一次粒子径



は38nmであった。

【0063】[合成例2] グラファイト粒子Bの合成原料のカーボンブラックを変更した以外は合成例1と同様に合成した。カーボンブラックは新日化カーボン株式会社製「HTC#20」を使用した。当該カーボンブラックは、ファイン・サーマル・ブラック(FT)という種類のカーボンブラックで、平均一次粒子径が82nmのものである。得られた粒子のX線回折測定を行ったところ、グラファイト構造に由来するピークが観察されて、グラファイト粒子が生成していることが判明した。グラファイトの002面間隔に相当する回折線から算出される格子間距離は3.42Åであった。この粒子の平均一次粒子径は70nmであった。

【0064】[合成例3] グラファイト粒子Cの合成カーボンブラック「ニテロン#10改」とホウ素粉末とを、炭素元素とホウ素元素のモル比が10:4となるように混合し、シリカ製ルツボに入れ、ルツボ上面にグラファイトシートを載せて、その両端に電極を接続した。電極に通電してグラファイトシートを発熱させ、上記混合物に着火させ、炭化物が生成する際の反応熱を利用した自己燃焼合成法によってグラファイト粒子Cを得た。得られた粒子のX線回折測定を行ったところ、グラファイト構造に由来するピークが観察されて、グラファイト粒子が生成していることが判明した。グラファイトの002面間隔に相当する回折線から算出される格子間距離は3.38Åであった。また、B<sub>4</sub>Cの021回折線に由来する2θ=37.8°のピークも認められた。X線回折のチャートを図1に示す。この粒子の平均一次粒子径は40nmであった。

【0065】[合成例4] グラファイト粒子Dの合成カーボンブラック「HTC#20」とチタン粉末とを炭素元素とチタン元素のモル比が10:1となるように混合した以外は合成例3と同様にしてグラファイト粒子Dを得た。得られた粒子のX線回折測定を行ったところ、グラファイト構造に由来するピークが観察されて、グラファイト粒子が生成していることが判明した。グラファイトの002面間隔に相当する回折線から算出される格子間距離は3.44Åであった。また、TiCの200回折線に由来する2θ=41.5°のピークも認められた。この粒子の平均一次粒子径は71nmであった。

【0066】[合成例5] グラファイト粒子Eの合成カーボンブラック「HTC#20」とアルミニウム粉末

と酸化チタン粉末とを炭素元素とアルミニウム元素とチタン元素のモル比が10:4:3となるように混合した以外は合成例3と同様にしてグラファイト粒子Eを得た。得られた粒子のX線回折測定を行ったところ、グラファイト構造に由来するピークが観察されて、グラファイト粒子が生成していることが判明した。グラファイトの002面間隔に相当する回折線から算出される格子間距離は3.42Åであった。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の113回折線に由来する2θ=43.4°のピーク、及びTiCの200回折線に由来する2θ=41.5°のピークも認められた。この粒子の平均一次粒子径は70nmであった。

【0067】[合成例6] グラファイト粒子Fの合成カーボンブラック「HTC#20」とトリメトキシボランとを炭素元素とホウ素元素のモル比が10:1となるように混合した以外は合成例3と同様にしてグラファイト粒子Fを得た。得られた粒子のX線回折測定を行ったところ、グラファイト構造に由来するピークが観察されて、グラファイト粒子が生成していることが判明した。グラファイトの002面間隔に相当する回折線から算出される格子間距離は3.41Åであった。また、B<sub>4</sub>Cの021回折線に由来する2θ=37.8°のピークも認められた。この粒子の平均一次粒子径は72nmであった。

【0068】[合成例7] グラファイト粒子Gの合成合成例3で得られたグラファイト粒子Cをステンレス製の管中に入れ、プロパンと酸素を、体積比1:8で混合したものを燃焼させて得られた熱ガスを導入した。熱ガスの温度は1000℃で、滞留時間は5秒間であった。その後水を噴霧して250℃まで冷却してからバグフィルターで生成したグラファイト粒子Gを捕集した。グラファイトの002面間隔に相当する回折線から算出される格子間距離は3.40Åであった。また、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の102回折線に由来する2θ=32.1°のピークも認められた。この粒子の平均一次粒子径は42nmであった。

【0069】以上、合成例1~7で得られたグラファイト粒子A~Gについて、その原料、生成化合物及び平均粒径について表1にまとめて記載した。

【0070】

【表1】

	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6	合成例7
出発原料 *1)	FET (ニテロン#10改)	10	10	10	10	10	10
	FT (HTC#20)		10	10	10	10	
	ホウ素粉末		4				4
	チタン粉末			1			
	アルミニウム粉末				4		
	酸化チタン				3		
	トリメトキシボラン					1	
生成グラファイト粒子	A	B	C	D	E	F	G
生成鉱物	C	C	C B <sub>4</sub> C	C TiC	C Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiC	C B <sub>4</sub> C	C B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
平均粒径 (nm)	38	70	40	71	70	72	42

\*1) 数字は原料元素の配合モル比である。

【0071】 [実施例1] 粒度調製された純度98%の電融マグネシア100重量部、合成例1で得られたグラファイト粒子A2重量部、フェノール樹脂（ノボラックタイプのフェノール樹脂に硬化剤を添加したもの）3重量部を混合し、ニーダーで混練してからフリクションプレスで成形した後、250℃で8時間ベーキングした。その結果1400℃加熱処理後の見掛け気孔率は9.2%、かさ比重は3.10であった。また、1000℃で加熱処理した後の動弾性率は10.8GPaであり、1\*

\*400℃で加熱処理した後の動弾性率は12.4GPaであった。また脱炭層厚さは7.8mmであり、溶損寸法は11.0mmであった。

【0072】 [実施例2~11、比較例1~7] 配合する原料を表2及び3に記載したとおり変更する他は実施例1と同様にして、耐火物を作成し、評価した。その結果を表2及び3にまとめて示す。

【0073】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
配合原料 *1)	マグネシア	100	100	100	100	100	100	100
	グラファイトA	2						
	グラファイトB		2					
	グラファイトC			2			1	
	グラファイトD			2	7	12		2
	FET (ニテロン#10改)							1
	FT (HTC#20)						1	
	鱗状黒鉛							
	フェノール樹脂	3	3	3	3	3	3	3
1400℃熱処理後見掛け気孔率 (%)	9.2	8.8	8.8	8.9	9.3	9.6	8.8	9.0
1400℃熱処理後かさ比重	3.10	3.13	3.12	3.12	3.07	3.01	3.11	3.10
1000℃熱処理後動弾性率 (Gpa)	10.8	17.1	12.0	17.8	6.7	5.1	16.4	10.1
1400℃熱処理後動弾性率 (Gpa)	12.4	19.9	14.6	19.0	7.3	5.4	18.0	11.2
脱炭層厚さ (mm)	7.8	6.1	5.2	4.9	7.1	8.2	5.7	5.4
溶損寸法 (mm)	11.0	10.4	9.5	8.8	12.7	13.5	10.0	9.3

\*1) 配合比は重量比である。

【0074】

【表3】

		実施例9	実施例10	実施例11	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
配合原料 *1)	マグネシア	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	グラファイトE	2									
	グラファイトF		2								
	グラファイトG			2							
	FET (HTC#10改)				2						
	FT (HTC#20)					2	7				
	鱗状黒鉛							5	20		
	膨張黒鉛									5	
	フェノール樹脂	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
1400℃熱処理後見掛け気孔率 (%)		8.7	8.9	9.1	10.1	8.7	12.8	9.2	10.2	12.4	9.2
1400℃熱処理後かさ比重		3.12	3.11	3.11	3.08	3.12	2.96	3.08	2.98	2.99	3.18
1000℃熱処理後動弾性率 (Gpa)		18.0	17.4	20.1	7.8	17.4	4.0	28.8	16.5	22.8	30.4
1400℃熱処理後動弾性率 (Gpa)		18.7	19.5	21.9	9.1	19.2	3.7	27.1	15.8	20.8	34.7
脱炭層厚さ (mm)		4.7	4.5	4.2	9.7	8.0	13.7	10.9	11.9	11.2	11.8
溶損寸法 (mm)		9.3	8.9	8.4	13.2	11.1	24.0	17.8	21.1	19.0	18.4

\*1) 配合比は重量比である。

【0075】実施例1及び2に示された黒鉛化されたカーボンブラックを使用した場合、比較例4、6に示す鱗状黒鉛や、膨張黒鉛を5重量部配合した場合に比べて動弾性率が小さく、より少ない炭素配合で優れた耐熱衝撃性が得られており、脱炭層厚さ及び溶損寸法も小さく、

【0076】また、それらの実施例は比較例1及び2に示された黒鉛化されていないカーボンブラックを使用した場合と比較しても、脱炭層厚さ及び溶損寸法が小さく、優れた耐酸化性、耐食性を示している。これらのことより、ナノメータ・オーダーの極めて微細な粒子を用いることの優位性及び黒鉛化した粒子を用いることの優

【0077】また、実施例3、4、9及び10に示す、ホウ素、チタンあるいはアルミニウムを含有するグラフ

\* アイト粒子を用いている例では、それらの元素を含有しないグラファイト粒子である実施例1及び2の例に比べて脱炭層厚さ及び溶損寸法がさらに小さくなっており、耐酸化性、耐食性がさらに改善されていることがわかる。

【0078】さらに、実施例11に示すホウ素元素を含有し、かつ酸化処理を施されたグラファイト粒子を用いた場合には、酸化処理を施す前のグラファイト粒子を用いた場合である実施例3に比べて耐酸化性、耐食性が改善されている。

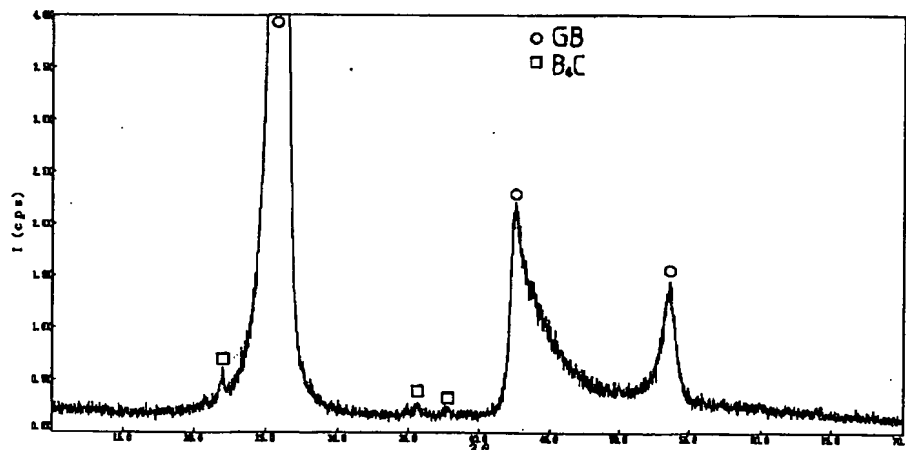
【0079】

【発明の効果】本発明のグラファイト粒子を耐火物原料として用いることによって、炭素含有量を小さくしながら、耐熱衝撃性、耐酸化性及び耐食性に優れた耐火物を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】グラファイト粒子CのX線回折チャートである。

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G030 AA07 AA35 AA36 AA46 AA49  
AA60 BA23 BA28 BA32 BA33  
GA01 GA11 GA14  
4G046 EA05 EA06 EB02 EC02 EC05